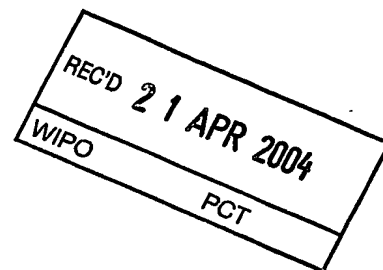


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

20. 03. 2004

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 24 534.0

Anmeldetag: 28. Mai 2003

Anmelder/Inhaber: H.C. Starck GmbH,
38642 Goslar/DE

Bezeichnung: Retardierende Oxidationsmittel zur Herstellung
leitfähiger Polymere

Priorität: 02.04.2003 DE 103 14 978.3

IPC: C 01 G 1/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Fertig

Retardierende Oxidationsmittel zur Herstellung leitfähiger Polymere

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung spezieller Oxidationsmittel, die in Mischungen mit Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere eine hohe Ver-
5 arbeitszeit während der Polymerisation aufweisen, Oxidationsmittel erhältlich nach diesem Verfahren, Mischungen enthaltend solche speziellen (retardierenden) Oxidationsmittel und deren Verwendung zur Herstellung von Feststoffelektrolytkondensatoren und leitfähigen Schichten.

10 Die Verbindungsklasse der π -konjugierten Polymere war in den letzten Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Sie werden auch als leitfähige Polymere oder als synthetische Metalle bezeichnet.

Leitfähige Polymere gewinnen zunehmend an wirtschaftlicher Bedeutung, da Polymere gegenüber Metallen Vorteile bezüglich der Verarbeitbarkeit, des Gewichts und
15 der gezielten Einstellung von Eigenschaften durch chemische Modifikation haben. Beispiele für bekannte π -konjugierte Polymere sind Polypyrrole, Polythiophene, Polyaniline, Polyacetylene, Polyphenylene und Poly(p-phenylen-vinylene). Schichten aus leitfähigen Polymeren werden technisch vielfältig eingesetzt. Eine
20 Übersicht über befindet sich in L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481 - 494.

Die Herstellung leitfähiger Polymere erfolgt chemisch oxidativ oder elektrochemisch aus Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere wie z.B. gegebenenfalls substitu-
25 tierten Thiophenen, Pyrrolen und Anilinen und deren jeweiligen gegebenenfalls oligomeren Derivaten. Insbesondere die chemisch oxidative Polymerisation ist weit verbreitet, da sie technisch einfach auf vielfältigen Substraten zu realisieren ist. Dazu werden die Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere mit Hilfe eines Oxidationsmittel polymerisiert. Die Polymerisation ist dabei so schnell, dass die Vor-
30 stufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und das Oxidationsmittel in der Regel nacheinander auf das Substrat aufgebracht werden müssen. Bei dieser sequentiellen

Aufragung tritt jedoch das Problem auf, dass stöchiometrische Verhältnisse zwischen den Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und dem Oxidationsmittel nur sehr schwer eingestellt werden können. Dies hat zur Folge, dass die Reaktion zum Polymeren unvollständig ist, die Vorstufen nur unvollständig genutzt werden und die Qualität der leitfähigen Schicht und deren Leitfähigkeit erniedrigt wird.

Darüber hinaus wird durch die sequentielle Auftragung die Anzahl der notwendigen Prozessschritte vervielfacht, so dass sequentielle Verfahren mit deutlich höheren Prozesskosten verbunden sind. Es besteht daher der Wunsch, Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und das Oxidationsmittel gemeinsam und in genau festgelegten Mischungen zu verwenden.

Mischungen aus Oxidationsmittel und Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere weisen nur bei tiefen Temperaturen ausreichend niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten auf, um in industriell nutzbaren Verfahren eingesetzt werden zu können. So werden beispielsweise in US 5 455 736 verdünnte Mischung aus Pyrrol und Oxidationsmittel auf tiefe Temperaturen gekühlt, um die Polymerisation hinreichend zu verlangsamen. Der Einsatz tiefer Temperaturen ist jedoch zum einen technisch sehr aufwendig, zum anderen ist die Löslichkeit des Oxidationsmittels bei tiefen Temperaturen begrenzt und die Viskosität der Lösung nimmt mit sinkender Temperatur stark zu. Weiterhin besteht der Nachteil, dass durch die tiefe Temperatur Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft in die gekühlten Lösungen gelangt und die Qualität der aus diesen Lösungen hergestellten leitfähigen Polymeren nachteilig verändert wird.

In EP-A 339 340 wird die chemisch oxidative Polymerisation von 3,4-disubstituierten Thiophenen beschrieben. Bei geeigneter Wahl des Oxidationsmittels lassen sich diese Thiophene auch in Lösung in Gegenwart des Oxidationsmittels zu leitfähigen Schichten verarbeiten. Die Reaktion setzt jedoch auch hier bereits nach wenigen Minuten ein.

5 In EP-A 615 256 wird beschrieben, dass durch den Zusatz einer nichtflüchtigen Base wie Imidazol die Polymerisation in Mischungen aus Oxidationsmittel und Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere verlangsamt werden kann. Damit lässt sich die Polymerisation für einige Stunden unterdrücken. Der Zusatz verbleibt jedoch in der leitfähigen Schicht und kann sich dort störend auf die Funktion der Schicht auswirken.

10 In US 6 001 281 wird die Polymerisation dadurch verlangsamt, dass zwei Lösungsmittel mit unterschiedlichen Siedepunkten eingesetzt werden. Das flüchtigere Lösungsmittel wird so gewählt, dass es das als Oxidationsmittel eingesetzte Fe(III) schwach komplexiert und somit die Reaktion verlangsamt. Das Lösungsmittel mit dem höheren Siedepunkt komplexiert das Fe(III) hingegen nicht. Zur Polymerisation wird zunächst das flüchtigere Siedemittel abgedampft, woraufhin die Reaktion beschleunigt abläuft. Diese Methode hat den großen Nachteil, dass die reaktive Lösung stark mit einem weiteren Lösungsmittel verdünnt werden muss. Ferner sind die eingesetzten Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran industriell nicht erwünscht.

20 Es besteht somit weiterhin Bedarf an Oxidationsmitteln, die bei technisch einfach handhabbaren Temperaturen gemeinsam mit Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere angewandt werden können, wobei die Polymerisation für industrielle Anwendungen hinreichend lange unterdrückt wird, ohne dass zur Verhinderung dessen aufwendige weitere Prozessschritte durchgeführt werden müssen.

25 Die Aufgabe bestand daher darin, geeignete Oxidationsmittel für die chemisch oxidative Polymerisation von Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere aufzufinden und herzustellen, welche die Polymerisation hinreichend lange unterdrücken und mit denen sich leitfähige Schichten - beispielsweise für Feststoffelektrolytkondensatoren oder sonstige Anwendungen - herstellen lassen.

30

Eine weitere Aufgabe bestand darin, solche geeigneten Oxidationsmittel zu finden, die zudem lagerstabil sind.

5 Überraschend wurde nun gefunden, dass Oxidationsmittel, die durch Behandlung eines Metallsalzes einer organischen Säure oder organische Reste aufweisenden anorganischen Säure mit einem Ionenaustauscher hergestellt wurden, diese Anforderungen erfüllen.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels für die Herstellung leitfähiger Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass ein Metallsalz einer organischen Säure oder organische Reste aufweisenden anorganischen Säure mit einem Ionenaustauscher behandelt wird.

15 Als Ionenaustauscher können anorganische oder organische Ionenaustauscher verwendet werden, bevorzugt sind jedoch organische Ionenaustauscher.

Anorganische Anionenaustauscher sind beispielsweise Zeolithe, Montmorillonite, Attapulгите, Bentonite und andere Alumosilikate, oder auch saure Salze polyvalenter Metallionen wie Zirkoniumphosphat, Titanwolframat, Nickelhexacyanoferrat(II).

20 Organische Anionenaustauscher sind beispielsweise Polykondensate, z.B. aus Phenol und Formaldehyd, oder Polymerisate, z.B. durch Copolymerisation aus Styrol, Acrylaten oder Methacrylaten und Divinylbenzol erhältlich, die im Anschluss entsprechend funktionalisiert wurden. Es können aber auch andere entsprechend funktionalisierte Makromoleküle, beispielsweise solche natürlichen Ursprungs wie
25 Cellulosen, Dextrane und Alginaten verwendet werden.

Die vorangehende Auszählung dient der beispielhaften Erläuterung und ist nicht als Beschränkung aufzufassen.

Die Ionenaustauscher können in den dem Fachmann bekannten Anwendungsformen, beispielsweise als Perlform, als granuliert Form, als Pulverharze, in gemahlener Form eingearbeitet in Gewebe oder Fasern, als Papiere, Schichten oder sonstiger Körper, in Form von Ionentauschermembranen, als flüssige organische Ionenaustauscher oder gegebenenfalls auch als magnetische Ionenaustauscher, eingesetzt werden. Die Ionenaustauscher können makroporös, mikroporös oder gelförmig sein. Bevorzugt werden makroporöse Ionenaustauscher eingesetzt.

Bevorzugt werden als Ionenaustauscher Anionenaustauscher eingesetzt. Anionenaustauscher weisen an den Ionenaustauscher gebundene funktionelle basische Gruppen, wie beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen bzw. quartäre Ammoniumgruppen, auf. Je nach Art und Kombination der funktionellen Gruppen können die Ionenaustauscher in ihrer Basizität variieren. Beispielsweise enthalten stark basische Ionenaustauscher gewöhnlich quartäre Ammoniumgruppen, während schwach basische Ionenaustauscher häufig die weniger basischen primären, sekundären und/oder tertiären Amingruppen tragen. Jedoch sind zwischen stark und schwach basischen Ionenaustauschern auch beliebige Mischformen bekannt. Bevorzugt im Sinne der Erfindung eignen sich schwach basische Anionenaustauscher. Diese können beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amingruppen gegebenenfalls zusammen mit quartären Ammoniumgruppen tragen. Besonders bevorzugt sind solche schwach basischen Ionenaustauscher mit überwiegend oder ausschließlich tertiären Amingruppen als funktionelle Gruppen.

Ionenaustauscher sowie deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der einschlägigen Fachliteratur, wie beispielsweise in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie (Verlag Chemie, Weinheim), Band 13, 4. Auflage, S. 281-308, beschrieben. Geeignet zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind jedoch auch alle Ionenaustauscher, die nach neueren Methoden herstellbar sind und die oben aufgeführten Eigenschaften besitzen.

Beispiele für geeignete Ionenaustauscher sind mit tertiären Aminen funktionalisierte makroporöse Polymerisate aus Styrol und Divinylbenzol wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Lewatit® von der Bayer AG, Leverkusen vertrieben werden.

5 Die Ionenaustauscher können in das erfindungsgemäße Verfahren ohne vorherige Behandlung eingesetzt werden. Es ist aber ebenfalls möglich, die Ionenaustauscher vor ihrem Einsatz z.B. mit Säuren wie z.B. Schwefelsäure oder mit Basen wie z.B. Natron oder Kalilauge zu behandeln, beispielsweise, um sie vor ihrer Verwendung zu regenerieren. Einer solchen Regeneration können die erfindungsgemäß eingesetzten
10 Ionenaustauscher auch dann unterzogen werden, wenn durch das erfindungsgemäße Verfahren ihre Kapazität soweit erschöpft ist, d.h. sie soweit beladen sind, dass sie für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens keine ausreichende Austauschfähigkeit mehr aufweisen. Auf diese Weise können Ionenaustauscher für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren recycelt werden.

15 Die Behandlung der Metallsalze mit dem Ionenaustauscher erfolgt bevorzugt unter Anwesenheit eines Lösungsmittels oder mehrerer verschiedener Lösungsmittel. Die Behandlung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich z.B. durch Mischen, Rühren oder Schütteln und anschließende Trennung erfolgen. In einer besonderen Ausführungsform wird die Behandlung kontinuierlich durchgeführt. Dazu wird z.B.
20 eine Lösung des Metallsalzes über eine Säule, die den Ionenaustauscher enthält geführt. Metallsalz, Lösungsmittel und Ionenaustauscher können aber auch gemeinsam in einem Behälter zusammengeführt werden und dort für eine Zeit von beispielsweise einer Minute bis 72 Stunden gelagert werden. Danach kann dann der
25 Ionenaustauscher z.B. über einen Filter, eine Membran oder eine Zentrifuge vom Oxidationsmittel abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann je nach verwendetem Lösungsmittel und Temperaturbeständigkeit des eingesetzten Ionenaustauschers bei Temperaturen von
30 beispielsweise -20°C bis 120°C durchgeführt werden. Bevorzugt sind solche Temperaturen, die eine einfache und kostengünstige großtechnische Durchführung erlauben,

wie beispielsweise Temperaturen von 10 bis 40°C, besonders bevorzugt Raumtemperatur.

5 Die Menge an zugesetzten Ionenaustauscher richtet sich nach dessen Kapazität und der Kontaktzeit von Metallsalz und Ionenaustauscher. Sie kann gegebenenfalls durch Vorversuche ermittelt werden. Sinnvollerweise wird die Menge von Ionenaustauscher so gewählt, dass die resultierenden erfindungsgemäßen Oxidationsmittel gerade zu einer ausreichend niedrigen Polymerisationsgeschwindigkeit führen. Zu geringe Mengen an Ionenaustauscher können zu einer Erschöpfung des Ionenaustauschers führen, bevor das Metallsalz hinreichend behandelt ist; eine zu kurze Kontaktzeit kann trotz ausreichender Kapazität des Ionenaustauschers zu einer nicht vollständigen Behandlung des Metallsalzes führen. Mit zu hohen Kapazitäten und/oder langen Kontaktzeiten an Ionenaustauscher kann ein Oxidationsmittel hergestellt werden, das die Polymerisation bei geeigneten Prozesstemperaturen nahezu vollständig unterdrückt. Die geeignete Menge an zugesetzten Ionenaustauscher kann gegebenenfalls durch Vorversuche ermittelt werden.

10 Die eingesetzten Ionenaustauscher können wasserhaltig oder wasserfrei sein. Insbesondere ist im Rahmen der Erfindung unter wasserhaltig ein Wassergehalt von 1 Gew.-% und mehr zu verstehen. In bevorzugten Ausführungsformen werden handelsübliche Ionenaustauscher mit handelsüblichem Wassergehalt von beispielsweise 30 bis 70 Gew.-% eingesetzt. Der Wassergehalt des Ionenaustauschers kann gegebenenfalls vor der Behandlung des Metallsalzes beispielsweise durch Spülen mit einem Lösungsmittel oder Trocknung gesenkt werden. Dies ist besonders vorteilhaft, falls eine Lösung eines Oxidationsmittels mit niedrigem Wassergehalt erwünscht ist.

25 Überraschend wurde gefunden, dass Lösungen erfindungsgemäßer Oxidationsmittel mit einem niedrigen Wassergehalt unter üblichen Lager- bzw. Transportbedingungen lagerstabil sind. Unter üblichen Lager- und Transportbedingungen sind beispielsweise Umgebungsdruck sowie Umgebungstemperaturen bei Transport und Lagerung zu verstehen. Insbesondere die Umgebungstemperaturen können je nach

geographischer Lage und Jahreszeit variieren und in der Regel beispielsweise bis zu 30°C betragen. Es können jedoch auch Temperaturen von bis zu 50°C oder höher erreicht werden.

5 In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden daher Ionenaustauscher mit einem derart niedrigen Wassergehalt eingesetzt, dass die Lösung des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels nach Behandlung mit dem Ionenaustauscher einen Wassergehalt von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 bis 2 Gew.-% enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Der Wassergehalt von Ionenaustauscher mit einem hohen Wassergehalt kann dazu vor der Behandlung des Oxidationsmittels z.B. durch stufenweises oder kontinuierliches Spülen mit einem wasserfreien Lösungsmittel oder durch thermisches Trocknen oder Vakuumtrocknen reduziert werden. Als Lösungsmittel zum Spülen wird bevorzugt das gleiche Lösungsmittel, in dem das Oxidationsmittel gelöst ist, verwendet. Es können aber auch andere, beispielsweise kostengünstigere Lösungsmittel eingesetzt werden. Bei Verwendung von Ionenaustauschern mit höherem Wassergehalt können die erfindungsgemäßen Oxidationsmittel nach der Behandlung mit dem Ionenaustauscher auch nachträglich in ihrem Wassergehalt reduziert werden, beispielsweise durch Trocknen und anschließendem Lösen in einem wasserfreien Lösungsmittel oder durch die Verwendung von wasserentziehenden Mitteln, wie beispielsweise Molekularsieben.

20 Solche Lösungen der erfindungsgemäßen Oxidationsmittel mit niedrigem Wassergehalt erweisen sich unter üblichen Lager- und Transportbedingungen als lagerstabil, d.h. sie zeigen während eines Zeitraumes von bis zu mehreren Monaten keine Ausfällungen. Lösungen erfindungsgemäßer Oxidationsmittel mit einem erhöhten Wassergehalt hingegen zeigen unter gleichen Bedingungen im Laufe der Zeit, d.h. unter Umständen schon nach wenigen Stunden oder Tagen Ausfällungen. Letztgenannte Lösungen erfindungsgemäßer Oxidationsmittel können aber zur Erhöhung der Lagerstabilität auf Temperaturen von 10°C oder niedriger, bevorzugt von 6°C oder niedriger gekühlt werden.

Der Vorteil der Lösungen der erfindungsgemäßen Oxidationsmittel mit niedrigem Wassergehalt gegenüber Lösungen erfindungsgemäßer Oxidationsmittel mit höherem Wassergehalt liegt folglich darin, dass Transport und/oder Lagerung keiner separaten
5 Kühlung bedürfen.

Die Lösungen der erfindungsgemäßen Oxidationsmittel enthalten bevorzugt 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels.

Als Metallsalze können alle dem Fachmann bekannten für die oxidative Polymerisation von Thiophenen, Anilinen oder Pyrrolen als Oxidationsmittel geeigneten Metallsalze verwendet werden.

15 Geeignete Metallsalze sind Metallsalze von Haupt- oder Nebengruppenmetallen, letztere im Folgenden auch als Übergangsmetallsalze bezeichnet, des Periodensystems der Elemente nach Mendelejew. Bevorzugt sind Übergangsmetallsalze. Geeignete Übergangsmetallsalze sind insbesondere Salze einer anorganischen oder organischen Säure oder organische Reste aufweisenden anorganischen Säure von Übergangsmetallen, wie z.B. von Eisen(III), Kupfer(II), Chrom(VI), Cer(IV),
20 Mangan(IV), Mangan(VII), Ruthenium(III) und Zink(II).

Bevorzugte Übergangsmetallsalze sind solche des Eisen(III). Eisen(III)-Salze sind häufig preiswert, leicht erhältlich und können leicht gehandhabt werden, wie z.B. die
25 Eisen(III)-Salze anorganischer Säuren, wie beispielsweise Eisen(III)halogenide (z.B. FeCl_3) oder Eisen(III)-Salze anderer anorganischer Säuren, wie $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, und die Eisen(III)-Salze organischer Säuren und organische Reste aufweisender anorganischer Säuren.

Als Eisen(III)-Salze organische Reste aufweisender anorganischer Säuren seien beispielsweise die Eisen(III)-Salze der Schwefelsäurehalbeste von C₁-C₂₀-Alkanolen, z.B. das Eisen(III)-Salz des Laurylsulfates genannt.

5 Besonders bevorzugte Übergangsmetallsalze sind solche einer organischen Säure, insbesondere Eisen(III)-Salze organischer Säuren.

10 Als Eisen(III)-Salze organischer Säuren seien beispielsweise genannt: die Eisen(III)-Salze von C₁-C₂₀-Alkansulfonsäuren, wie der Methan-, Ethan-, Propan-, Butan- oder höherer Sulfonsäuren wie der Dodecansulfonsäure, von aliphatischen Perfluorsulfonsäuren, wie der Trifluormethansulfonsäure, der Perfluorbutansulfonsäure oder der Perfluoroctansulfonsäure, von aliphatischen C₁-C₂₀-Carbonsäuren wie der 2-Ethylhexylcarbonsäure, von aliphatischen Perfluorcarbonsäuren, wie der Trifluor-
15 essigsäure oder der Perfluoroctansäure, und von aromatischen, gegebenenfalls durch C₁-C₂₀-Alkylgruppen substituierten Sulfonsäuren wie der Benzolsulfonsäure, o-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder der Dodecylbenzolsulfonsäure und von Cycloalkansulfonsäuren wie Camphersulfonsäure.

20 Es können auch beliebige Gemische dieser vorgenannten Eisen(III)-Salze organischer Säuren eingesetzt werden.

Die Verwendung der Eisen(III)-salze organischer Säuren und der organischen Reste aufweisenden anorganischen Säuren hat den großen Vorteil, dass sie nicht korrosiv wirken.

25 Ganz besonders bevorzugt als Metallsalze sind Eisen(III)-p-toluolsulfonat, Eisen(III)-o-toluolsulfonat oder einer Mischung aus Eisen(III)-p-toluolsulfonat und Eisen(III)-o-toluolsulfonat.

30 Weiterhin geeignete Metallsalze sind Peroxoverbindungen wie Peroxodisulfate (Persulfate), insbesondere Ammonium- und Alkaliperoxodisulfate, wie Natrium- und

Kaliumperoxodisulfat, oder Alkaliperborate sowie Übergangsmetalloxide, wie z.B. Braunstein (Mangan(IV)oxid) oder Cer(IV)oxid.

5 Als Lösungsmittel seien vor allem folgende unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel genannt: aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol und Butanol; aliphatische Ketone wie Aceton und Methylethylketon; aliphatische Carbonsäureester wie Essigsäureethylester und Essigsäurebutylester; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan und Cyclohexan; Chlorkohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und Dichlorethan; aliphatische Nitrile wie Acetonitril, aliphatische Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; aliphatische Carbonsäureamide wie Methylacetamid, Dimethylacetamid und Dimethylformamid; aliphatische und araliphatische Ether wie Diethylether und Anisol. Weiterhin kann auch Wasser oder Gemische aus Wasser mit den vorgenannten organischen Lösungsmitteln als
10 Lösungsmittel verwendet werden. Lösungsmittel aus vorangehend aufgeführter Auswahl, die mit dem Ionentauscher eine für das erfindungsgemäße Verfahren nachteilige Reaktion eingehen, werden erst nach der Behandlung mit dem Ionentauscher - entweder nach vorheriger Entfernung des vorherigen Lösungsmittels oder zusätzlich zu diesem - zugegeben.

20 Bevorzugt als das oder die Lösungsmittel werden ein oder mehrere Alkohol(e), Wasser oder eine Mischung von einem oder mehreren Alkohol(en) und Wasser eingesetzt. Besonders bevorzugt unter den Alkoholen sind Butanol, Ethanol und Methanol.

25 Das erfindungsgemäß hergestellte Oxidationsmittel kann nach Behandlung mit dem Ionenaustauscher vom Lösungsmittel getrennt werden und gegebenenfalls im gleichen oder anderen Lösungsmittel aus oben aufgeführter Auswahl wieder gelöst werden.

30 Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Oxidationsmittel oder Lösungen von Oxidationsmitteln erhältlich durch das vorangehend beschriebene erfindungsgemäße

Verfahren. Hierbei gelten alle Vorzugsbereiche, die für das erfindungsgemäße Verfahren gelten, einzeln und in beliebiger Kombination auch für die nach diesem Verfahren erhältlichen Oxidationsmittel oder deren Lösungen. Bevorzugt Gegenstand der Erfindung sind Oxidationsmittel oder Lösungen von
5 Oxidationsmitteln hergestellt durch das vorangehend beschriebene erfindungsgemäße Verfahren.

10 Im Vergleich zu nicht mit Ionenaustauschern behandelten Oxidationsmitteln verlangsamen bzw. verzögern die erfindungsgemäßen Oxidationsmittel - bei gleicher Konzentration und gleicher Reaktionstemperatur - die Polymerisation in reaktiven Mischungen aus Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und erfindungsgemäßem Oxidationsmittel. Sie werden daher im folgenden auch retardierende Oxidationsmittel genannt.

15 Die Reaktionsgeschwindigkeit in den reaktiven Mischungen und somit auch die verzögernde bzw. verlangsamende Wirkung kann darüber hinaus gegebenenfalls durch Verdünnung und/oder Kühlung weiter abgesenkt werden.

20 Ferner lassen sich aus den erfindungsgemäßen Oxidationsmitteln gegebenenfalls leitfähigere Schichten als aus nicht mit Ionenaustauschern behandelten Oxidationsmitteln herstellen.

25 Die retardierende (verzögernde bzw. verlangsamende) Wirkung der erfindungsgemäßen Oxidationsmittel kann beispielsweise rein optisch auf einfache Weise beobachtet werden. Zur Bestimmung der retardierenden Wirkung kann beispielsweise die Zeit gemessen werden, in der für das Auge sichtbar die ersten Polymerpartikel gebildet werden. Vorzugsweise beträgt die Zeit bis zur sichtbaren Bildung von Polymerpartikeln in den reaktiven Mischungen länger als eine Stunde, besonders bevorzugt länger als 10 Stunden und ganz besonders bevorzugt länger als 20 Stunden.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der nach dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren erhältlichen Oxidationsmittel als retardierende Oxidationsmittel bei
der oxidativen Polymerisation von Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Poly-
mere.

5

Der Begriff Polymere umfasst im Sinne der Erfindung alle Verbindungen mit mehr
als einer Wiederholungseinheit.

10

Unter leitfähigen Polymeren wird hier die Verbindungsklasse der π -konjugierten
Polymere verstanden, die nach Oxidation oder Reduktion eine elektrische Leitfähig-
keit besitzen. Bevorzugt werden im Sinne der Erfindung solche π -konjugierten
Polymere unter leitfähigen Polymeren verstanden, die nach Oxidation elektrische
Leitfähigkeit besitzen. Als Beispiel seien hier gegebenenfalls substituierte Polythio-
phene, Polypyrrole und Polyaniline genannt. Bevorzugte leitfähige Polymere im
Sinne der Erfindung sind gegebenenfalls substituierte Polythiophene, insbesondere
gegebenenfalls substituierte Poly(3,4-ethyldioxythiophene).

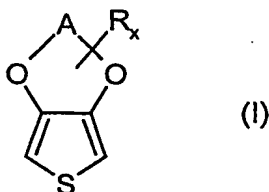
15

20

Als Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere, im Folgenden auch als Vor-
stufen bezeichnet, werden demnach entsprechende Monomere oder deren Derivate
verstanden. Es können auch Mischungen von unterschiedlichen Vorstufen verwendet
werden. Geeignete monomere Vorstufen sind beispielsweise gegebenenfalls substi-
tuierte Thiophene, Pyrrole oder Aniline, bevorzugt gegebenenfalls substituierte
Thiophene, besonders bevorzugt gegebenenfalls substituierte 3,4-Alkyldioxythio-
phene.

25

Als substituierte 3,4-Alkyldioxythiophene seien beispielhaft die Verbindungen der
allgemeinen Formel (I) genannt,



worin

A für einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_5 -Alkylrest, bevorzugt für einen gegebenenfalls substituierten C_2 - C_3 -Alkylrest, steht,

5

R für einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest, bevorzugt linearen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{14} -Alkylrest, gegebenenfalls substituierten C_5 - C_{12} -Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituierten C_6 - C_{14} -Arylrest, gegebenenfalls substituierten C_7 - C_{18} -Aralkylrest, gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Hydroxyalkylrest, bevorzugt gegebenenfalls substituierten C_1 - C_2 -Hydroxyalkylrest, oder einen Hydroxylrest steht,

10

x für eine ganze Zahl von 0 bis 8 steht, bevorzugt von 0 bis 6, besonders bevorzugt für 0 oder 1 steht,

15

wobei für den Fall das mehrere Reste R an A gebunden sind, diese gleich oder unterschiedlich sein können.

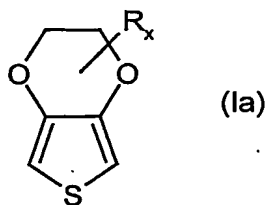
20

Die allgemeine Formel (I) ist so zu verstehen, dass der Substituent R x-mal an den Alkylrest A gebunden sein kann.

Ganz besonders bevorzugte monomere Vorstufen sind gegebenenfalls substituierte 3,4-Ethylendioxythiophene.

25

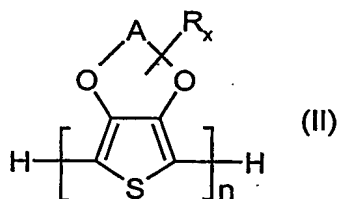
Als substituierte 3,4-Ethylendioxythiophene seien beispielhaft die Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) genannt,



worin R und x die für die allgemeine Formel (I) genannte Bedeutung haben.

Unter Derivaten dieser monomeren Vorstufen werden im Sinne der Erfindung beispielsweise Dimere oder Trimere dieser monomeren Vorstufen verstanden. Es sind auch höhermolekulare Derivate, d.h. Tetramere, Pentamere etc. der monomeren Vorstufen als Derivate möglich.

Als Derivate substituierter 3,4-Alkylendioxythiophene seien beispielhaft die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) genannt,



worin

n für eine ganze Zahl von 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt für 2 oder 3 steht,

und

A, R und x die für die allgemeine Formel (I) genannte Bedeutung haben.

Die Derivate können sowohl aus gleichen wie unterschiedlichen Monomereinheiten aufgebaut sein und in reiner Form sowie im Gemisch untereinander und/oder mit den monomeren Vorstufen eingesetzt werden. Auch oxidierte oder reduzierte Formen dieser Vorstufen sind im Sinne der Erfindung von dem Begriff „Vorstufen“ umfasst, sofern bei ihrer Polymerisation die gleichen leitfähigen Polymeren entstehen wie bei den vorangehend aufgeführten Vorstufen.

Als Substituenten für die Vorstufen, insbesondere für die Thiophene, bevorzugt für die 3,4-Alkylendioxythiophene kommen die für die allgemeine Formel (I) für R genannten Reste in Frage.

5 C₁-C₅-Alkylreste A sind im Rahmen der Erfindung Methylen, Ethylen, n-Propylen, n-Butylen oder n-Pentylen. C₁-C₁₈-Alkyl steht im Rahmen der Erfindung für lineare oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkylreste wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl für C₅-C₁₂-Cycloalkylreste wie beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl, C₆-C₁₄-Aryl für C₆-C₁₄-Arylreste wie beispielsweise Phenyl, o-, m-, p-Tolyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-Xylyl, Mesityl oder Naphthyl, und C₇-C₁₈-Aralkyl für C₇-C₁₈-Aralkylreste wie beispielsweise Benzyl. Die vorangehende Aufzählung dient der beispielhaften Erläuterung der Erfindung und ist nicht als abschließend zu betrachten.

20 Als mögliche Substituenten für die Reste R kommen zahlreiche organische Gruppen in Frage, beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Halogen-, Hydroxyl-, Ether-, Thioether-, Disulfid-, Sulfoxid-, Sulfonsäure-, Sulfonat-, Amino-, Aldehyd-, Keto-, Carbonsäureester-, Carbonat-, Carboxylat, Cyano-, Alkylsilan- und Alkoxysilangruppen sowie Carboxylamidgruppen.

25 Verfahren zur Herstellung der monomeren Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere sowie deren Derivaten sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481 – 494 und darin zitierter Literatur beschrieben.

30 Der Vorteil des gemeinsamen Aufbringens von Oxidationsmittel und Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere bei technisch einfach handhabbaren Temperatu-

ren liegt darin, dass sich dadurch die Anzahl der Prozessschritte deutlich reduziert. Außerdem kann auf diese Weise ein definiertes stöchiometrisches Verhältnis zwischen den Reaktionspartnern eingestellt werden. So ist es beispielsweise möglich, die Vorstufen zu hohen Anteilen, gegebenenfalls sogar bis nahezu 100 % in das Polymer zu überführen.

Weiterhin sind die Lösungen oder Mischungen der erfindungsgemäß erhältlichen Oxidationsmittel und den Vorstufen in besonderem Maße zur Erzeugung von leitfähigen Schichten auf der Oberfläche von porösen oder glatten Substraten geeignet. Dadurch dass die Oxidationsmittel und die Vorstufen in den Mischungen gleichmäßig verteilt vorliegen, entstehen bei der Polymerisation auch homogene, d.h. dichte - im Sinne von nicht oder wenig poröse - Polymerschichten. Bei einer sequentiellen Auftragung von Oxidationsmittel und Vorstufen entstehen aufgrund lokalem Über- oder Unterschuss von Oxidationsmittel und Vorstufen, dagegen poröse Polymerschichten. Die aus den erfindungsgemäßen Mischungen erhältlichen leitfähigen Schichten zeichnen sich daher durch eine besondere Homogenität und hohe Leitfähigkeit aus.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Lösungen oder Mischungen für eine deutlich längere Zeit der Verarbeitung zugänglich als solche, die Oxidationsmittel enthalten, die nicht mit einem Ionenaustauscher behandelt wurden. Hierdurch wird es erstmals möglich, diese Mischungen bzw. Lösungen in kontinuierlichen, industriellen Fertigungsprozessen einzusetzen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Mischungen enthaltend Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und ein oder mehrere erfindungsgemäße Oxidationsmittel sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildung von Polymeren in den Mischungen im Vergleich zu unbehandelten Oxidationsmitteln verzögert wird.

Vorangehend aufgeführte Vorzugsbereiche, Definitionen und Beispiele für Vorstufen, erfindungsgemäße Oxidationsmittel und Lösungsmittel gelten hier analog.

5 Die erfindungsgemäßen Mischungen können homogen oder heterogen sowie ein- oder mehrphasig sein. Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mischungen um Lösungen.

10 Die Oxidationsmittel und Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere können als Feststoff und/oder Flüssigkeit miteinander gemischt werden. Bevorzugt werden den Mischungen jedoch ein oder mehrere Lösungsmittel zugegeben. Als geeignete Lösungsmittel seien vor allem die oben bereits aufgeführten Lösungsmittel genannt. Es ist auch möglich die Mischungen direkt auf der zu beschichtenden Oberfläche, beispielsweise auf einer Oxidschicht eines Metalls oder auf einer Substratoberfläche, herzustellen. Dazu werden Oxidationsmittel und Vorstufen für die Herstellung leit-

15 fähiger Polymere nacheinander, bevorzugt in Form von Lösungen auf die zu beschichtende Oberfläche gegeben. Die Mischung entsteht dann durch Durchmischung der einzelnen Lösungen auf der zu beschichtenden Oberfläche bzw. gegebenenfalls nach teilweisem oder vollständigem Abdampfen der Lösungsmittel durch Diffusion an der Grenzfläche Oxidationsmittel zu Vorstufen.

20 Die erfindungsgemäßen Mischungen können Wasser enthalten. Dieses Wasser kann beispielsweise aus dem erfindungsgemäßen Oxidationsmittel oder dessen Lösung stammen und/oder den erfindungsgemäßen Mischungen nachträglich zugesetzt werden. Durch den Zusatz von Wasser kann die Verzögerung der Bildung von

25 Polymeren in den erfindungsgemäßen Mischungen, d.h. die Topfzeit, erhöht werden. Eine zusätzliche Wasserzugabe erfolgt bevorzugt bei Verwendung erfindungsgemäßer Oxidationsmittel oder deren Lösungen mit einem niedrigen Wassergehalt. Bevorzugt werden 1 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% Wasser zugesetzt, bezogen auf

30 das Gewicht des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels.

Die mit den erfindungsgemäßen Oxidationsmitteln hergestellten leitfähigen Polymere können neutral oder kationisch sein, bevorzugt sind sie jedoch kationisch. Hierbei bezieht sich „kationisch“ nur auf die Ladungen, die auf der Polymerhauptkette sitzen. Diese positiven Ladungen müssen durch Gegenionen abgesättigt werden, welche in den speziellen Ausführungsformen, in denen die Wiederholungseinheiten durch anionische Gruppen wie beispielsweise Sulfonat- oder Carboxylatgruppen substituiert sind, an die Polymerkette kovalent gebunden sein können. Dabei können die positiven Ladungen der Polymerhauptkette zum Teil oder vollständig durch die kovalent gebundenen anionischen Gruppen abgesättigt werden. Für den Fall das mehr kovalent gebundene anionische Gruppen als positive Ladungen vorhanden sind, kann zwar auch eine negative Gesamtladung des Polymeren resultieren, diese werden jedoch im Rahmen der Erfindung auch als kationische Polymere betrachtet, da die positiven Ladungen auf der Polymerhauptkette maßgeblich sind. Die positiven Ladungen sind im Allgemeinen in Formeln nicht dargestellt, da ihre genaue Zahl und Position nicht einwandfrei feststellbar sind. Die Anzahl der positiven Ladungen beträgt jedoch mindestens 1 und höchstens p, wobei p die Gesamtanzahl aller im Polymeren enthaltenen - gleichen oder unterschiedlichen - Wiederholungseinheiten ist.

Zur Kompensation der positiven Ladung, soweit dies nicht bereits durch gegebenenfalls kovalent gebundene Sulfonat- oder Carboxylat-substituierte und somit negativ geladenen Reste erfolgt, benötigen die leitfähigen Polymere Anionen als Gegenionen.

Den Mischungen können daher Gegenionen zugesetzt werden. Dies können monomere oder polymere Anionen, letztere im Folgenden als Polyanionen bezeichnet, sein.

Als Polyanionen dienen vorzugsweise die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure oder Polymaleinsäuren, oder die Anionen von polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon-

und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein.

Besonders bevorzugt ist das Anion der Polystyrolsulfonsäure als Gegenion.

Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1 000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2 000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141 u.f.).

Als monomere Anionen dienen beispielsweise solche von C₁-C₂₀-Alkansulfonsäuren, wie der Methan-, Ethan-, Propan-, Butan- oder höherer Sulfonsäuren wie der Dodecansulfonsäure, von aliphatischen Perfluorsulfonsäuren, wie der Trifluormethansulfonsäure, der Perfluorbutansulfonsäure oder der Perfluoroctansulfonsäure, von aliphatischen C₁-C₂₀-Carbonsäuren wie der 2-Ethylhexylcarbonsäure, von aliphatischen Perfluorcarbonsäuren, wie der Trifluoressigsäure oder der Perfluoroctansäure, und von aromatischen, gegebenenfalls durch C₁-C₂₀-Alkylgruppen substituierten Sulfonsäuren wie der Benzolsulfonsäure, o-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder der Dodecylbenzolsulfonsäure und von Cycloalkansulfonsäuren wie Camphersulfonsäure oder Tetrafluoroborate, Hexafluorophosphate, Perchlorate, Hexafluoroantimonate, Hexafluoroarsenate oder Hexachloroantimonate.

Bevorzugt sind die Anionen der p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder Camphersulfonsäure.

Die Gegenionen werden den Mischungen beispielsweise in Form ihrer Alkalisalze oder als freie Säuren zugegeben.

Bevorzugt dienen die vorhandenen Anionen des verwendeten Oxidationsmittels als Gegenionen, so dass eine Zugabe zusätzlicher Gegenionen nicht zwingend erforderlich ist.

5 Den erfindungsgemäßen Mischungen können außerdem weitere Komponenten wie ein oder mehrere in organischen Lösungsmitteln lösliche organische Binder wie Polyvinylacetat, Polycarbonat, Polyvinylbutyrat, Polyacrylsäureester, Polymethacrylsäureester, Polystyrol, Polyacrylonitril, Polyvinylchlorid, Polybutadien, Polyisopren, Polyether, Polyester, Silicone, Pyrrol/Acrylsäureester-, Vinylacetat/Acrylsäureester- und Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate oder wasserlösliche Binder wie Polyvinylalkohole, Vernetzer wie Polyurethane bzw. Polyurethandispersionen, Polyacrylate, Polyolefindispersionen, Epoxysilane, wie 3-Glycidoxypropyltrialkoxysilan, und Additive wie z.B. oberflächenaktive Stoffe zugesetzt werden. Weiterhin können Alkoxysilanhydrolysate z.B. auf Basis von Tetraethoxysilan zur Erhöhung der Krätzfestigkeit bei Beschichtungen zugesetzt werden.

Für die oxidative Polymerisation der Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere werden theoretisch je Mol Thiophen 2,25 Äquivalente Oxidationsmittel benötigt (siehe z.B. J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry Vol. 26, S. 1287 (1988)). Es können aber auch niedrigere oder höhere Äquivalente an Oxidationsmittel eingesetzt werden.

Die Mischungen enthalten vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% der Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und 0 bis 50 Gew.-% Bindemittel, Vernetzer und/oder Additive, beide Gewichtsprozente bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Mit den erfindungsgemäßen Mischungen lassen sich Elektrolytkondensatoren herstellen. Prinzipiell wird ein Elektrolytkondensator hergestellt, indem ein oxidierbares Metall zunächst oxidativ, beispielsweise durch elektrochemische Oxidation, mit einem Dielektrikum, d. h. einer Oxidschicht, überzogen wird. Auf dem Dielektrikum wird dann mittels oxidativer Polymerisation, erfindungsgemäß mittels einer der oben

beschriebenen Mischungen, chemisch ein leitfähiges Polymer abgeschieden, welches den Feststoffelektrolyten bildet. Ein Überzug mit weiteren gut leitfähigen Schichten, wie Graphit und Silber, dient der Ableitung des Stroms. Schließlich wird der Kondensatorkörper kontaktiert und eingekapselt.

5

Das „oxidierbare Metall“ bildet im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einen Anodenkörper mit großer Oberfläche, z.B. in Form eines porösen Sinterkörpers oder einer aufgerauten Folie. Im Folgenden wird dieser auch kurz als Anodenkörper bezeichnet.

10

Der Feststoffelektrolyt aus leitfähigem Polymer wird erfindungsgemäß auf den mit einer Oxidschicht bedeckten Anodenkörper durch oxidative Polymerisation der oben beschriebenen Mischungen erzeugt, indem man auf die Oxidschicht des Anodenkörpers diese Mischungen, vorzugsweise in Form von Lösungen, aufbringt und die oxidative Polymerisation, je nach Aktivität des verwendeten Oxidationsmittels, gegebenenfalls durch ein Erwärmen der Beschichtung zu Ende führt.

15

20

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Elektrolytkondensators, dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäßen Mischungen gegebenenfalls in Form von Lösungen auf eine Oxidschicht eines Metalls aufgebracht und chemisch oxidativ bei Temperaturen von -10°C bis 250°C zu den entsprechenden Polymeren polymerisiert werden.

25

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Elektrolytkondensators, dadurch gekennzeichnet, dass Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und die erfindungsgemäß erhältlichen Oxidationsmittel nacheinander, gegebenenfalls in Form von Lösungen, auf eine Oxidschicht eines Metalls aufgebracht und chemisch oxidativ bei Temperaturen von -10°C bis 250°C zu den entsprechenden Polymeren polymerisiert werden.

30

Die Aufbringung kann direkt oder unter Verwendung eines Haftvermittlers, beispielsweise eines Silans, und/oder einer anderen funktionellen Schicht auf die Oxidschicht des Anodenkörpers erfolgen.

5 Die oxidative chemische Polymerisation der Vorstufen zur Herstellung leitfähiger Polymere wird je nach verwendetem Oxidationsmittel und gewünschter Reaktionszeit im allgemeinen bei Temperaturen von -10°C bis 250°C , bevorzugt bei Temperaturen von 0°C bis 200°C , vorgenommen.

10 Wie den erfindungsgemäßen Mischungen können auch den Lösungen zusätzlich Gegenionen zugegeben werden. Geeignete Gegenionen sind die oben für die erfindungsgemäßen Mischungen aufgeführten.

15 Besonders bevorzugt zur Anwendung in den erfindungsgemäßen Elektrolytkondensatoren sind die Anionen der monomeren Alkan- oder Cycloalkansulfonsäuren oder aromatischen Sulfonsäuren, da diese enthaltende Lösungen besser geeignet sind, in das poröse Anodenmaterial einzudringen und somit eine größere Kontaktfläche zwischen diesem und dem Feststoffelektrolyten gebildet werden kann.

20 Außerdem können zur Anwendung in den erfindungsgemäßen Elektrolytkondensatoren bevorzugt als Gegenionen die gegebenenfalls vorhandenen Anionen des verwendeten Oxidationsmittels dienen, so dass eine Zugabe zusätzlicher Gegenionen nicht zwingend erforderlich ist.

25 Wie die erfindungsgemäßen Mischungen können auch die Lösungen zusätzlich einen oder mehrere Binder, Vernetzer und/oder Additive enthalten. Geeignete Binder, Vernetzer und/oder Additive sind die oben für die erfindungsgemäßen Mischungen aufgeführten.

30 Als Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere eignen sich die oben bereits aufgeführten.

Die erfindungsgemäßen Mischungen werden nach bekannten Verfahren, z.B. durch Tränkung, Gießen, Auftropfen, Spritzen, Aufsprühen, Aufrakeln, Bestreichen oder Bedrucken auf die Oxidschicht des Anodenkörpers aufgebracht.

5

Das Entfernen der gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittel nach dem Aufbringen der Mischungen kann durch einfaches Abdampfen bei Raumtemperatur erfolgen. Zur Erzielung höherer Verarbeitungsgeschwindigkeiten ist es jedoch vorteilhafter, die Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen von 20 bis zu 300°C, bevorzugt 40 bis zu 250°C, zu entfernen. Eine thermische Nachbehandlung kann unmittelbar mit dem Entfernen des Lösungsmittel verbunden oder aber auch in zeitlichem Abstand von der Fertigstellung der Beschichtung vorgenommen werden.

10

Die Dauer der Wärmebehandlung beträgt in Abhängigkeit von der Art des für die Beschichtung verwendeten Polymers 5 Sekunden bis mehrere Stunden. Für die thermische Behandlung können auch Temperaturprofile mit unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten eingesetzt werden.

15

Die Wärmebehandlung kann z.B. in der Weise ausgeführt werden, dass man die beschichteten Anodenkörper mit einer solchen Geschwindigkeit durch eine auf der gewünschten Temperatur befindliche Wärmekammer bewegt, so dass die gewünschte Verweilzeit bei der gewählten Temperatur erreicht wird, oder mit einer auf der gewünschten Temperatur befindlichen Heizplatte für die gewünschte Verweilzeit in Kontakt bringt. Des Weiteren kann die Wärmebehandlung beispielsweise in einem Wärmeofen oder mehreren Wärmeöfen mit jeweils unterschiedlichen Temperaturen erfolgen.

20

25

Nach dem Entfernen der Lösungsmittel (Trocknen) und gegebenenfalls nach der thermischen Nachbehandlung kann es vorteilhaft sein, das überschüssige Oxidationsmittel und Restsalze aus der Beschichtung mit einem geeigneten Lösungsmittel, bevorzugt Wasser oder Alkoholen, auszuwaschen. Unter Restsalzen sind hier die Salze

30

der reduzierten Form des Oxidationsmittels und gegebenenfalls weitere vorhandene Salze zu verstehen.

5 Je nach Art des Anodenkörpers kann es vorteilhaft sein, den Anodenkörper bevorzugt nach einer Waschung weitere Male mit den Mischungen zu imprägnieren, um dickere Polymerschichten zu erzielen.

10 Nach der Polymerisation und bevorzugt während oder nach der Waschung kann es vorteilhaft sein, den Oxidfilm elektrochemisch nachzubilden, um eventuelle Fehlstellen im Oxidfilm auszubessern und dadurch den Reststrom des fertigen Kondensators zu senken (Reformierung).

15 Bevorzugt ist weiterhin ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem oxidierbaren Metall um ein Ventilmetallo oder eine Verbindung mit vergleichbaren Eigenschaften handelt.

20 Als Ventilmetallo sind im Rahmen der Erfindung solche Metalle zu verstehen, deren Oxidschichten den Stromfluss nicht in beide Richtungen gleichermaßen ermöglichen: Bei anodisch angelegter Spannung sperren die Oxidschichten der Ventilmetallo den Stromfluss, während es bei kathodisch angelegter Spannung zu großen Strömen kommt, die die Oxidschicht zerstören können. Zu den Ventilmetallo zählen Be, Mg, Al, Ge, Si, Sn, Sb, Bi, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und W sowie eine Legierung oder Verbindung von wenigstens einem dieser Metalle mit anderen Elementen. Die bekanntesten Vertretern der Ventilmetallo sind Al, Ta und Nb. Verbindungen mit vergleichbaren Eigenschaften sind solche mit metallischer Leitfähigkeit, welche oxidierbar sind und deren Oxidschichten die vorangehend beschriebenen Eigenschaften besitzen. Beispielsweise besitzt NbO metallische Leitfähigkeit, wird jedoch im allgemeinen nicht als Ventilmetallo betrachtet. Schichten von oxidiertem NbO weisen jedoch die typischen Eigenschaften von Ventilmetalloxidschichten auf, so dass NbO oder eine Legierung oder Verbindung von NbO mit anderen Elementen typische Beispiele für solche Verbindungen mit vergleichbaren Eigenschaften sind.

25

30

Demzufolge sind unter dem Begriff „oxidierbares Metall“ nicht nur Metalle sondern auch eine Legierung oder Verbindung eines Metalls mit anderen Elementen gemeint, sofern sie metallische Leitfähigkeit besitzen und oxidierbar sind.

5

Besonders bevorzugt Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäss ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmetall oder der Verbindung mit vergleichbaren Eigenschaften um Tantal, Niob, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, eine Legierung oder Verbindung von wenigstens einem dieser Metalle mit anderen Elementen, NbO oder eine Legierung oder Verbindung von NbO mit anderen Elementen handelt.

10

Das „oxidierbare Metall“ bildet im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einen Anodenkörper mit großer Oberfläche, z.B. in Form eines porösen Sinterkörpers oder einer aufgerauten Folie.

15

Allerdings eignen sich das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur zur Herstellung von Elektrolytkondensatoren, sondern ebenfalls zur Herstellung leitfähiger Schichten für andere Anwendungen.

20

Erfindungsgemäß werden die Schichten durch ein Verfahren hergestellt, welches durch oxidative Polymerisation der erfindungsgemäßen Mischungen die leitfähigen Schichten liefert.

25

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäßen Mischungen, vorzugsweise in Form von Lösungen, auf eine Unterlage aufgebracht und auf dieser Unterlage chemisch zu leitfähigen Polymeren bei Temperaturen von -10°C bis 250°C , bevorzugt bei Temperaturen von 0°C bis 200°C , polymerisiert werden.

30

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung leitfähiger Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und erfindungsgemäß erhältliche Oxidationsmittel nacheinander, gegebenenfalls in Form von Lösungen, auf eine Unterlage aufgebracht und auf dieser Unterlage chemisch oxidativ bei Temperaturen von -10°C bis 250°C zu den entsprechenden leitfähigen Polymeren polymerisiert werden.

Beispielhafte und bevorzugte Reaktionsbedingungen, Molverhältnisse, Gewichtsprozentangaben, Lösungsmittel, Oxidationsmittel, Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere sowie im Zusammenhang mit diesen beschriebene Varianten bzw. Besonderheiten bei der Durchführung der oxidativen Polymerisation entsprechen dem vorangehend für die Herstellung der Elektrolytkondensatoren bereits beschriebenen.

Für flache Substrate bietet sich neben den für Kondensatoren geschilderten Auftragungsmethoden insbesondere auch das Aufschleudern der Mischungen oder Lösungen an (Spincoating).

Wie die erfindungsgemäßen Mischungen können auch die Lösungen zusätzlich einen oder mehrere Binder, Vernetzer und/oder Additive enthalten. Geeignete Binder, Vernetzer und/oder Additive sind die oben für die erfindungsgemäßen Mischungen aufgeführten.

Wie den erfindungsgemäßen Mischungen können auch den Lösungen zusätzlich Gegenionen zugegeben werden. Geeignete Gegenionen sind die oben für die erfindungsgemäßen Mischungen aufgeführten, wobei für die Bildung von Polymerfilmen die Polyanionen zu verbesserten Filmbildungseigenschaften führen können und daher bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten elektrisch leitfähigen Schichten können nach der Polymerisation und gegebenenfalls nach Trocknung – ebenso wie bei den Elektrolyt-

kondensatoren beschrieben – mit geeigneten Lösungsmitteln gewaschen werden, um überschüssiges Oxidationsmittel und Restsalze zu entfernen.

5 Bei der Unterlage kann es sich beispielsweise um Glas, Dünstglas (flexibles Glas) oder Kunststoffe handeln.

10 Besonders geeignete Kunststoffe sind: Polycarbonate, Polyester wie z.B. PET und PEN (Polyethylenterephthalat bzw. Polyethylennaphthenat), Copolycarbonate, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyimid, Polyethylen, Polypropylen oder cyclische Polyolefine bzw. cyclische Olefincopolymere (COC), hydrierte Styrolpolymere oder hydrierte Styrolcopolymere.

15 Geeignete Polymerunterlagen können beispielsweise Folien wie Polyesterfolien, PES-Folien der Firma Sumitomo oder Polycarbonatfolien der Firma Bayer AG (Makrofol®) sein.

Die erfindungsgemäß hergestellten leitfähigen Schichten können auf der Unterlage verbleiben oder von dieser abgelöst werden.

20 Die Polythiophenschichten besitzen je nach Anwendung eine Dicke von 1 nm bis 100 µm, bevorzugt 10 nm bis 10 µm, besonders bevorzugt 50 nm bis 1 µm.

25 Die erfindungsgemäß hergestellten Schichten eignen sich hervorragend für die Verwendung als antistatische Beschichtung, als transparente Heizung, als gegebenenfalls transparente Elektroden, als lochinjizierende oder lochleitende Schichten in organischen Leuchtdioden, zur Durchkontaktierung von Leiterplatten oder als Feststoffelektrolyt in Elektrolytkondensatoren. Sie können vorteilhafterweise transparent sein.

30 Als antistatische Beschichtungen können sie beispielsweise auf Filmen, Verpackungen elektronischer Bauteile, zur Ausrüstung von Kunststofffolien sowie zur Bildschirmbeschichtung eingesetzt werden. Weiterhin können sie als Kathodenmaterialien

in Kondensatoren, als transparente Elektroden z.B. in Displays, beispielsweise als Ersatz für Indium-Zinn-Oxid-Elektroden, oder als elektrische Leiter in polymerer Elektronik verwendet werden. Weitere Einsatzmöglichkeiten bieten Sensoren, Batterien, Solarzellen, elektrochrome Fenster (smart windows) und Displays sowie der

5 Korrosionsschutz.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oxidationsmittel sowie der erfindungsgemäßen Mischungen zur Herstellung leitfähiger Schichten und Elektrolytkondensatoren.

10

Die im Folgenden aufgeführten Beispiele sind nicht als Beschränkung aufzufassen.

Beispiele**Beispiel 1:**5 a) Herstellung einer Lösung eines erfindungsgemäßen Oxidationsmittels

10 In einem Volumenmessgefäß wurden separat zwei Volumenteile einer 40 gew.-%igen Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat in Ethanol und ein Volumenteil des schwach basischen, makroporösen Anionenaustauschers Lewatit® MP 62 (Bayer AG) abgemessen. Die Abmessung des festen Anionenaustauschers erfolgte über eine einfache Schüttung (auf diese Weise wurden auch die Volumenteile der festen Anionentauscher in den folgenden Beispielen abgemessen). Die abgemessenen Volumina an ethanolischer Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat und an Anionentauscher wurden anschließend in einem geschlossenen Behälter für 24 Stunden mit einem Schüttler gemischt. Danach wurde der Anionentauscher abfiltriert.

15

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung aus Oxidationsmittel und Vorstufen

20 1 Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteile der wie unter a) beschrieben hergestellten Lösung des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels wurden unter Rühren gemischt und die resultierende Mischung in einem Kühlschrank bei ca. 6°C gelagert. In regelmäßigen Abständen wurde ein dünner Lösungsfilm der erfindungsgemäßen Mischung mit einer Lampe durchschienen und mit dem Auge auf Feststoffpartikel untersucht. Die Zeitspanne zwischen dem Ansetzen der Mischung und dem Zeitpunkt, zu dem die ersten Partikel

25 sichtbar wurden, wurde als Topfzeit definiert.

Es ergab sich eine Topfzeit von 24 Stunden.

Beispiel 2:

Einer 40 gew.-%igen Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat in Ethanol wurden analog zu Beispiel 1 verschiedene Mengen an Anionenaustauscher zugesetzt und anschließend die Topfzeit in Mischungen mit 3,4-Ethylendioxythiophen bestimmt.

a) Herstellung von Lösungen erfindungsgemäßer Oxidationsmitteln

Dazu wurde eine 40 gew.-%ige ethanolische Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat im Volumenverhältnis 9:1, 3:1 und 2:1 mit dem schwach basischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) jeweils für 7 Stunden mit einem Schüttler gemischt, und anschließend wurde der Anionentauscher abfiltriert.

b) Herstellung von erfindungsgemäßen Mischungen aus Oxidationsmittel und Vorstufen

Es wurde eine Mischung bestehend aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen der wie unter a) beschrieben hergestellten Lösungen der erfindungsgemäßen Oxidationsmittel hergestellt und die jeweilige Mischung in einem Kühlschrank bei ca. 6°C gelagert. Die Bestimmung der Topfzeit erfolgte wie in Beispiel 1.

c) Herstellung einer nicht-erfindungsgemäßen Vergleichsmischung aus nicht mit einem Ionenaustauscher behandeltem Oxidationsmittel und Vorstufen

Als Vergleich wurde eine Mischung aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen nicht mit einem Ionenaustauscher behandelte 40 gew.-%iger ethanolischer Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat hergestellt, diese bei ca. 6°C gelagert und entsprechend dem obigen Verfahren ebenfalls untersucht (Referenz).

Es ergaben sich folgende Messwerte:

| | | | | |
|---|-----|-----|------|----------|
| Volumenverhältnis Oxi- dationsmittel:MP 62 | 9:1 | 3:1 | 2:1 | Referenz |
| Topfzeit | 2 h | 4 h | 24 h | 9 min |

Die erfindungsgemäßen Mischungen haben eine deutlich höhere Topfzeit als die Mischung mit nicht mit einem Ionenaustauscher behandeltem Eisen(III)-p-toluolsulfonat.

Beispiel 3:

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Polymerfilmen, die aus den erfindungsgemäßen Mischungen erzeugt wurden, wurden Filme aus den Mischungen aufgeschleudert und anschließend polymerisiert.

a) Herstellung einer Lösung eines erfindungsgemäßen Oxidationsmittels

Dazu wurde analog zu Beispiel 1 eine 40 gew.-%ige butanolische Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat im Volumenverhältnis 2:1 mit dem schwach basischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) gemischt und die Mischung für 64 h ruhen gelassen. Anschließend wurde der Anionentauscher abfiltriert.

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung aus Oxidationsmittel und Vorstufen sowie einer leitfähigen Beschichtung

Es wurde eine Mischung bestehend aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen der wie unter a) beschrieben hergestellten Lösung des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels hergestellt und ein Teil dieser Mischung auf einen Glasobjektträger (26 mm*26 mm*1 mm) mittels eines Spincoaters (Chemat Technology KW-4A) bei 2000 U/min für 5 Sekunden aufgeschleudert. Die Probe wurde 60 min bei 20°C getrocknet und anschließend 15 min in einer Glasschale mit

Methanol gewaschen. Danach wurde die Probe für 15 min bei 50°C getrocknet und anschließend über eine Vier-Punkt-Messung mit einem Keithley 199 Multimeter der Oberflächenwiderstand ermittelt. Die Schichtdicke wurde mit einem Tencor Alpha Step 500 Surface Profiler bestimmt. Aus Oberflächenwiderstand und Schichtdicke wurde die spezifische Leitfähigkeit ermittelt. Der Rest der Mischung wurde in einem KÜhlschrank bei ca. 6°C gelagert und an dieser, wie in Beispiel 1 beschrieben, die Topfzeit bestimmt.

c) Herstellung einer nicht-erfindungsgemäßen Vergleichsmischung aus nicht mit einem Ionenaustauscher behandeltem Oxidationsmittel und Vorstufen

Als Vergleich wurde eine Mischung aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen nicht mit einem Ionenaustauscher behandelter 40 gew.-%iger butanolischer Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat hergestellt, diese bei 6°C gelagert und entsprechend den obigen Verfahren ebenfalls untersucht (Referenz).

Es ergaben sich folgende Messwerte:

| | | |
|---|---------------------|----------------------|
| Volumenverhältnis Oxi- dationsmittel:MP 62 | 2:1 | Referenz |
| Oberflächenwiderstand | 77 Ω /square | 145 Ω /square |
| Schichtdicke | 230 nm | 305 nm |
| spezifische Leitfähigkeit | 565 S/cm | 226 S/cm |
| Topfzeit | 48 h | 18 min |

Die erfindungsgemäße Mischung hat eine deutlich höhere Topfzeit als die Mischung mit nicht mit einem Ionenaustauscher behandeltem Oxidationsmittel. Gleichzeitig ist die Leitfähigkeit der Schicht wesentlich größer und der Oberflächenwiderstand wesentlich niedriger als bei der Probe, die aus der Referenzmischung hergestellt wurde.

Beispiel 4:

Es wurde die Topfzeit einer erfindungsgemäßen Mischung im Vergleich zu einer Mischung aus nicht mit einem Ionenaustauscher behandeltem Metallsalz mit Basenzusatz bestimmt.

a) Herstellung einer Lösung eines erfindungsgemäßen Oxidationsmittels

Dazu wurde analog zu Beispiel 1 eine 40 gew.-%ige butanolische Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat im Volumenverhältnis 2:1 mit dem schwach basischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) gemischt und die Mischung für 64 h ruhen gelassen. Anschließend wurde der Anionentauscher abfiltriert.

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung aus Oxidationsmittel und Vorstufen

Es wurde eine Mischung, bestehend aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen der wie unter a) beschrieben hergestellten Lösung des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels hergestellt. Die Mischung wurde in einem Kühlschrank bei ca. 6°C gelagert und an dieser, wie in Beispiel 1 beschrieben, die Topfzeit bestimmt.

c) Herstellung einer nicht-erfindungsgemäßen Vergleichsmischung aus nicht mit einem Ionenaustauscher behandeltem Oxidationsmittel und Vorstufen

Als Vergleich wurde eine Mischung aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen, (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) 20 Gewichtsteilen nicht mit einem Ionenaustauscher behandelter 40 gew.-%iger butanolischer Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat und 0.75 Gewichtsteilen Imidazol hergestellt, diese bei 6°C gelagert und entsprechend den obigen Verfahren ebenfalls untersucht (Referenz).

Es ergaben sich folgende Topfzeiten:

| | | |
|---|------|----------|
| Volumenverhältnis Oxi- dationsmittel:MP 62 | 2:1 | Referenz |
| Topfzeit | 48 h | 3 h |

5 Aus beiden obigen Mischungen ließen sich durch Aufbringen der Mischung auf einer Glasplatte und Trocknen bei 60°C Polymerfilme herstellen. Für Referenz-Mischungen mit größeren Zusätzen an Imidazol ließen sich jedoch auch bei Temperaturen von 150°C keine Polymerfilme mehr herstellen.

10 Die erfindungsgemäße Mischung hat eine deutlich höhere Topfzeit als die Mischung mit nicht mit einem Ionenaustauscher behandeltem Oxidationsmittel und Zusatz der Base Imidazol.

Beispiel 5:

15 Es wurde die Topfzeit einer erfindungsgemäßen Mischung, die zwei unterschiedlich hergestellten erfindungsgemäße Oxidationsmittel enthält, bestimmt.

a) Herstellung zweier Lösungen erfindungsgemäßer Oxidationsmittels

20 Dazu wurde analog zu Beispiel 1 eine 40 gew.-%ige ethanolische Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat im Volumenverhältnis 1:1 mit dem schwach basischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) für 7 Stunden mit einem Schüttler gemischt, und anschließend wurde der Anionentauscher abfiltriert (Lösung 1).

25 Eine zweite Lösung wurde analog hergestellt, indem eine 40 gew.-%ige ethanolische Lösung von Eisen(III) p-toluolsulfonat im Volumenverhältnis 2:1 mit dem schwach basischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) für 7

Stunden mit einem Schüttler gemischt, und anschließend der Anionentauscher abfiltriert wurde (Lösung 2).

5 b) Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung aus Oxidationsmittel und Vorstufen

Es wurde eine erfindungsgemäße Mischung bestehend aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON[®] M, H.C. Starck GmbH), 10 Gewichtsteilen von Lösung 1 und 10 Gewichtsteilen von Lösung 2 hergestellt und die Mischung in einem Kühlschrank bei ca. 6°C gelagert. Die Topfzeit wurde analog zu Beispiel 1 bestimmt.

Es ergab sich eine Topfzeit von 96 Stunden.

| | |
|---------------------------|----------------------|
| Oberflächenwiderstand | 974 Ω /square |
| Schichtdicke | 155 nm |
| spezifische Leitfähigkeit | 66 S/cm |
| Topfzeit | 96 h |

15 Wie dieses Beispiel zeigt, lässt sich die Topfzeit auch durch Mischung von unterschiedlich hergestellten erfindungsgemäßen Oxidationsmitteln einstellen.

Beispiel 6:

20 Es wurde die Topfzeit einer erfindungsgemäßen Mischung bei einer Lagerung bei tiefer Temperatur bestimmt.

a) Herstellung einer Lösung eines erfindungsgemäßen Oxidationsmittels

25 Dazu wurde analog zu Beispiel 1 eine 40 gew.-%ige ethanolische Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat im Volumenverhältnis 2:1 mit dem schwach basischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit[®] MP 62 (Bayer AG) für 7 Stunden mit einem Schüttler gemischt, und anschließend wurde der Anionentauscher abfiltriert.

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung aus Oxidationsmittel und Vorstufen

Es wurde eine Mischung, bestehend aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen der wie unter a) beschrieben hergestellten Lösung des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels hergestellt und die Mischung in einem Gefrierschrank ca. -15°C gelagert. Die Mischung blieb bei dieser Temperatur flüssig. Die Topfzeit wurde wie in Beispiel 1 bestimmt.

c) Herstellung einer nicht-erfindungsgemäßen Vergleichsmischung aus nicht mit einem Ionenaustauscher behandeltem Oxidationsmittel und Vorstufen

Als Vergleich wurde eine Mischung aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen nicht mit einem Ionenaustauscher behandelter 40 gew.-%iger ethanolischer Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat hergestellt, diese bei -15°C gelagert und entsprechend den obigen Verfahren ebenfalls untersucht (Referenz).

Es ergaben sich folgende Messwerte (als Vergleich sind die entsprechenden Topfzeiten bei einer Lagerung bei 6°C aus Beispiel 2 mit aufgeführt):

| Volumenverhältnis Oxidationsmittel:MP 62 | 2:1 | Referenz |
|--|------|----------|
| Topfzeit bei -15°C | 96 h | 2 h |
| Topfzeit bei 6°C (Beispiel 2) | 24 h | 9 min |

Wie der Vergleich der Topfzeiten bei unterschiedlicher Lagertemperatur zeigt, kann die Topfzeit durch Kühlung auf tiefe Temperaturen sowohl für die erfindungsgemäße Mischung als auch für die Referenz deutlich erhöht werden. Die erfindungsgemäßen Mischungen haben aber auch bei tiefen Temperaturen weit längere Topfzeiten als

Mischungen, die nicht mit einem Ionenaustauscher behandeltes Eisen(III)-p-toluolsulfonat enthalten.

Beispiel 7:

5

Es wurden die Topfzeiten von erfindungsgemäßen Mischungen bestimmt, die erfindungsgemäße Oxidationsmittel enthalten, welche mit unterschiedlichen Anionenaustauschern hergestellt wurden.

10

a) Herstellung von Lösungen der erfindungsgemäßen Oxidationsmittel

15

Dazu wurde analog zu Beispiel 1 eine 40 gew.-%ige butanolische Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat im Volumenverhältnis 2:1 mit dem schwach basischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) gemischt und die Mischung für 24 Stunden ruhen gelassen. Anschließend wurde der Anionentauscher abfiltriert. Analog wurden erfindungsgemäße Oxidationsmittel durch Behandlung der Eisen(III)-p-toluolsulfonat-Lösung mit dem mittelbasischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 64 (Bayer AG) oder dem starkbasischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 600 WS (Bayer AG) hergestellt.

20

b) Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen aus Oxidationsmittel und Vorstufen

25

Es wurde eine Mischung, bestehend aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen der wie unter a) beschrieben hergestellten Lösung des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels hergestellt und die Mischung in einem Kühlschrank bei ca. 6°C gelagert. Die Topfzeit wurde wie in Beispiel 1 bestimmt.

30

Analog wurden Mischungen mit den durch die gleiche Behandlung mit dem mittelbasischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 64 (Bayer AG) oder dem starkbasischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 600 WS (Bayer

AG) wie unter a) beschrieben hergestellten Lösungen hergestellt, bei 6°C gelagert und die Proben ebenfalls analog untersucht.

5 c) Herstellung einer nicht-erfindungsgemäßen Vergleichsmischung aus nicht mit einem Ionenaustauscher behandeltem Oxidationsmittel und Vorstufen

Als Vergleich wurde eine Mischung aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen nicht mit einem Ionenaustauscher behandelter 40 gew.-%iger butanolischer Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat hergestellt, bei 6°C gelagert und entsprechend den obigen Verfahren ebenfalls untersucht (Referenz).

Es ergaben sich folgende Messwerte:

| Ionenaustauscher | MP 62 | MP 64 | MP 600 WS | Referenz |
|------------------|-------|-------|-----------|----------|
| Topfzeit | 16 h | 16 h | 2 h | 18 min |

15 **Beispiel 8:**

Es wurde eine Lösung eines erfindungsgemäßen Oxidationsmittel mit niedrigem Wassergehalt und hoher Lagerstabilität hergestellt.

20 a) Herstellung einer Lösung eines erfindungsgemäßen Oxidationsmittels mit niedrigem Wassergehalt

Dazu wurde 1 l des schwach basischen, makroporösen Anionenaustauschers Lewatit® MP 62 (Bayer AG) mit 2 l absolutem Ethanol versetzt und 6 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Austauscherharz über ein Sieb abgetrennt und noch dreimal wie beschrieben konditioniert. .

Anschließend wurde analog zu Beispiel 1 eine 40 gew.-%ige ethanolische Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat im Volumenverhältnis 2:1 (bezogen auf das Volumen des Ionenaustauschers vor der Behandlung mit Ethanol) mit dem schwach basischen,

makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) für 7 Stunden mit einem Schüttler gemischt, und anschließend wurde der Anionenaustauscher abfiltriert.

b) Herstellung einer Lösung eines erfindungsgemäßen Oxidationsmittel ohne Vorbehandlung des Ionenaustauschers

Analog zu Beispiel 1 wurde eine 40 gew.-%ige ethanolische Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat im Volumenverhältnis 2:1 mit dem schwach basischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) für 7 Stunden mit einem Schüttler gemischt, und anschließend wurde der Anionenaustauscher abfiltriert.

Die Lösung des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels nach Herstellung a) hatte einen Wassergehalt von 1,1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung und die Lösung zeigte nach drei Monaten Lagerung an Raumtemperatur (20°C) keine Ausfällungen.

Die Lösung des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels nach Herstellung b) hatte einen Wassergehalt von 12,8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Die Lösung zeigte bei Lagerung an Raumtemperatur nach einer Woche Ausfällungen, bei Lagerung bei ca. 6°C im Kühlschrank kam es nach zwei Monaten zu Ausfällungen.

Beispiel 9:

Es wurde die Topfzeit einer erfindungsgemäßen Mischung enthaltend ein erfindungsgemäßes Oxidationsmittels mit niedrigem Wassergehalt bestimmt.

a) Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung aus Oxidationsmittel und Vorstufen

Es wurde eine Mischung, bestehend aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen der wie unter Beispiel 8a) beschrieben hergestellten Lösung des erfindungsgemäßen

Oxidationsmittels hergestellt. Die Mischung wurde in einem Kühlschrank bei ca. 6°C gelagert und an dieser, wie in Beispiel 1 beschrieben, die Topfzeit bestimmt.

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung aus Oxidationsmittel und Vorstufen mit Wasserzusatz

Es wurde eine Mischung, bestehend aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH), 20 Gewichtsteilen der wie unter Beispiel 8a) beschrieben hergestellten Lösung des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels und 2 Teilen Wasser hergestellt. Die Mischung wurde in einem Kühlschrank bei ca. 6°C gelagert und an dieser, wie in Beispiel 1 beschrieben, die Topfzeit bestimmt.

Die erfindungsgemäße Mischung aus a) hatte eine Topfzeit von 2,5 Stunden, die erfindungsgemäße Mischung aus b) eine Topfzeit von 30 Stunden.

Beispiel 10:

Herstellung von Kondensatoren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Oxidationsmittel

Tantalspulver mit einer spezifischen Kapazität von 50 000 µFV/g wurde zu Pellets gepresst und gesintert, um einen porösen, zylindrischen Körper mit den Abmessungen 2,5 mm Durchmesser und 1,9 mm Höhe zu bilden. Die Pellets (Anoden) wurden in einem Phosphorsäureelektrolyten auf 30 V anodisiert.

Eine 40 gew.-%ige ethanolische Lösung von Eisen(III)-p-toluolsulfonat wurde analog zu Beispiel 1 im Volumenverhältnis 2:1 mit dem schwach basischen, makroporösen Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) für 7 Stunden mit einem Schüttler gemischt, und anschließend wurde der Anionentauscher abfiltriert.

Es wurde eine Mischung, bestehend aus einem Gewichtsteil 3,4-Ethylendioxythiophen (BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) und 20 Gewichtsteilen

der wie unter a) beschrieben hergestellten Lösung des erfindungsgemäßen Oxidationsmittels hergestellt.

Die erfindungsgemäße Mischung wurde zur Imprägnierung der Anodenpellets verwendet. Die Anodenpellets wurden in dieser Mischung getränkt und anschließend für 15 min bei Zimmertemperatur, 15 min bei 50°C und 15 min bei 150°C getrocknet. Nach der Temperaturbehandlung war die Mischung in den Pellets polymerisiert. Anschließend wurden die Pellets in Methanol 30 min lang gewaschen. Die beschriebene Tränkung und Waschung wurde noch zwei weitere Male durchgeführt. Abschließend wurden die Pellets mit einer Graphit- und einer Silberschicht überzogen.

Das gleiche Verfahren wurde mit derselben erfindungsgemäßen Mischung an neuen Pellets durchgeführt, nachdem die Mischung 24 Stunden alt war und während dieser Zeit bei 6°C gelagert worden war.

Nachdem die erfindungsgemäße Mischung 72 Stunden alt war und während dieser Zeit bei 6°C gelagert worden war, wurde diese filtriert und das Verfahren an neuen Pellets erneut durchgeführt.

Die Kondensatoren hatten folgende elektrischen Werte:

| Mischung | frischer Ansatz | 24 h alter Ansatz | 72 h alter Ansatz |
|------------------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| Kapazität | 67 μF | 67 μF | 65 μF |
| Äquivalenter Serien- widerstand | 63 m Ω | 57 m Ω | 61 m Ω |

Die Kapazität wurde bei 120 Hz und der äquivalente Serienwiderstand bei 100 kHz mittels eines LCR Meters (Agilent 4284A) bestimmt. Es zeigen sich keine signifikanten Unterschiede in den elektrischen Werten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels für die Herstellung leitfähiger Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass ein Metallsalz einer organischen Säure oder organische Reste aufweisenden anorganischen Säure mit einem Ionenaustauscher behandelt wird.
2. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ionenaustauscher ein Anionenaustauscher eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Ionenaustauscher ein schwach basischer Anionenaustauscher eingesetzt wird.
4. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metallsalz um ein Übergangsmetallsalz handelt.
5. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Übergangsmetallsalz um ein Eisen(III)-Salz handelt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Rest der organischen Säure um einen Rest einer Sulfonsäure handelt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Übergangsmetall-Salz um Fe(III)-p-toluolsulfonat, Fe(III)-o-toluolsulfonat oder

einer Mischung aus Fe(III)-p-toluolsulfonat und Fe(III)-o-toluolsulfonat handelt.

- 5 8. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren unter Anwesenheit eines oder mehrerer Lösungsmittel(s) durchgeführt wird.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als das oder die Lösungsmittel ein oder mehrere Alkohol(e), Wasser oder eine Mischung von einem oder mehreren Alkohol(en) und Wasser eingesetzt werden.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem oder den Alkohol(en) um Butanol, Ethanol oder Methanol handelt.
- 20 11. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationsmittels gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel nach Behandlung mit dem Ionenaustauscher vom Lösungsmittel getrennt wird und gegebenenfalls im gleichen oder anderen Lösungsmittel wieder gelöst wird.
- 25 12. Oxidationsmittel erhältlich durch ein Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11.
13. Oxidationsmittel gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es in Lösung vorliegt und die Lösung einen Wassergehalt von 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung besitzt.

14. Verwendung der Oxidationsmittel gemäß Anspruch 12 oder 13 als retardierende Oxidationsmittel bei der oxidativen Polymerisation von Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere.
- 5 15. Mischungen enthaltend Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und ein oder mehrere Oxidationsmittel gemäß Anspruch 12 oder 13 sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildung von Polymeren in den Mischungen verzögert wird.
- 10 16. Mischungen gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere gegebenenfalls substituiertes 3,4-Ethylendioxythiophen oder dessen Derivate eingesetzt werden.
- 15 17. Mischungen gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie Wasser enthalten.
18. Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie Gegenionen enthalten.
- 20 19. Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen oder mehrere Binder, Vernetzer und/oder Additive enthalten.
- 25 20. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolytkondensators, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 19 gegebenenfalls in Form von Lösungen auf eine Oxidschicht eines Metalls aufgebracht und chemisch oxidativ bei Temperaturen von -10°C bis 250°C zu den entsprechenden Polymeren polymerisiert werden.
- 30 21. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolytkondensators, dadurch gekennzeichnet, dass Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und Oxi-

dationsmittel gemäß Anspruch 12 oder 13 nacheinander, gegebenenfalls in Form von Lösungen, auf eine Oxidschicht eines Metalls aufgebracht und chemisch oxidativ bei Temperaturen von -10°C bis 250°C zu den entsprechenden Polymeren polymerisiert werden.

5

22. Verfahren gemäß Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem oxidierbaren Metall um ein Ventilmetal oder eine Verbindung mit vergleichbaren Eigenschaften handelt.

10

23. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmetal oder der Verbindung mit vergleichbaren Eigenschaften um Tantal, Niob, Aluminium, Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, eine Legierung oder Verbindung von wenigstens einem dieser Metalle mit anderen Elementen, NbO oder eine Legierung oder Verbindung von NbO mit anderen Elementen handelt

15

24. Verfahren zur Herstellung leitfähiger Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 19 gegebenenfalls in Form von Lösungen auf eine Unterlage aufgebracht und auf dieser Unterlage chemisch oxidativ bei Temperaturen von -10°C bis 250°C zu den entsprechenden leitfähigen Polymeren polymerisiert werden.

20

25. Verfahren zur Herstellung leitfähiger Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere und Oxidationsmittel gemäß Anspruch 12 oder 13 nacheinander, gegebenenfalls in Form von Lösungen, auf eine Unterlage aufgebracht und auf dieser Unterlage chemisch oxidativ bei Temperaturen von -10°C bis 250°C zu den entsprechenden leitfähigen Polymeren polymerisiert werden.

25

30

26. Verfahren gemäß Anspruch 20 und 25, dadurch gekennzeichnet, dass den Lösungen Gegenionen zugesetzt werden.

- 5 27. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere gegebenenfalls substituierte Thiophene, Pyrrole, Aniline oder deren Derivate eingesetzt werden.
- 10 28. Verfahren gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass als gegebenenfalls substituierte Thiophene oder deren Derivaten gegebenenfalls substituierte Alkylen-3,4-dioxythiopene oder deren Derivate eingesetzt werden.
- 15 29. Verfahren gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass als gegebenenfalls substituiertes Alkylen-3,4-dioxythiopen 3,4-Ethylendioxythiophen eingesetzt wird.
- 20 30. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungen zusätzlich einen oder mehrere Binder, Vernetzer und/oder Additive enthalten.
- 25 31. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Gegenionen um Anionen von monomeren oder polymeren Alkan- oder Cycloalkansulfonsäuren oder aromatischen Sulfonsäuren handelt.
32. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die die Polymere enthaltende Schicht (Elektrolytschicht) nach der Polymerisation und gegebenenfalls nach Trocknung mit geeigneten Lösungsmitteln gewaschen wird, um überschüssiges Oxidationsmittel und Restsalze zu entfernen.
- 30 33. Verwendung der Oxidationsmittel gemäß Anspruch 12 oder 13 zur Herstellung leitfähiger Schichten oder Elektrolytkondensatoren.

34. Verwendung der Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 19 zur Herstellung leitfähiger Schichten oder Elektrolytkondensatoren.

Retardierende Oxidationsmittel zur Herstellung leitfähiger Polymere

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung spezieller Oxidationsmittel, die in Mischungen mit Vorstufen für die Herstellung leitfähiger Polymere eine hohe Verarbeitungszeit während der Polymerisation aufweisen, Oxidationsmittel erhältlich nach diesem Verfahren, Mischungen enthaltend solche speziellen (retardierenden) Oxidationsmittel und deren Verwendung zur Herstellung von Feststoffelektrolytkondensatoren und leitfähigen Schichten.